



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

103 61 156.8

**Anmeldetag:**

22. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Basell Polyolefine GmbH, 50387 Wesseling/DE

**Bezeichnung:**

Suspensionspolymerisationsverfahren mit  
hohen Feststoffkonzentrationen im Schleifreaktor

**IPC:**

C 08 F 2/18

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 5. April 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Stemme

BEST AVAILABLE COPY

# Suspensionspolymerisationsverfahren mit hohen Feststoffkonzentrationen im Schleifenreaktor

## Beschreibung

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von mindestens einem olefinischen Monomer in einem Schleifenreaktor bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, jedoch unterhalb der Schmelztemperatur des zu bildenden Polymers, und einem Druck von 5 bis 100 bar, wobei das gebildete Polymer in einer Suspension in einem flüssigen oder überkritischen  
10 Suspensionsmittel vorliegt und diese Suspension mittels einer Impellerpumpe im Kreis geführt wird.

15 Suspensionspolymerisationsverfahren zur Polymerisation von Olefinen sind seit langem bekannt. Insbesondere zur Polymerisation von Ethylen, meist zusammen mit weiteren Comonomeren, hat sich ein Suspensionspolymerisationsverfahren besonders bewährt, bei welchem die Polymerisation in einem Schleifenreaktor durchgeführt wird. In solchen Schleifenreaktoren wird das Polymerisationsgemisch kontinuierlich durch ein zyklisches Reaktorrohr gepumpt. Durch das Umpumpen wird einerseits eine ständige Durchmischung des Reaktionsgemisches erreicht und dabei der  
20 zugesetzte Katalysator sowie die eingespeisten Monomeren im Reaktionsgemisch verteilt. Andererseits verhindert das Umpumpen ein Sedimentieren des suspendierten Polymerisats. Auch die Abfuhr der Reaktionswärme über die Reaktorwand wird durch das Umpumpen begünstigt

Der Austrag des Polymerisats aus dem Schleifenreaktor erfolgt im allgemeinen diskontinuierlich in sogenannten Absetzbeinen. Bei diesen Absetzbeinen handelt es sich um senkrecht vom unteren  
25 Reaktorrohrteil abzweigende Ansätze, in welchen die Polymerisatpartikel sedimentieren können. Nachdem die Sedimentation des Polymerisats ein gewisses Maß erreicht hat, wird kurzzeitig eine Armatur am unteren Ende der Absetzbeine geöffnet und das abgesetzte Polymerisat diskontinuierlich ausgetragen.

30 Da Schleifenreaktoren seit vielen Jahren zu Produktionszwecken eingesetzt werden, wurden zahlreiche Bemühungen unternommen, um die Wirtschaftlichkeit dieser Reaktoren und der in ihnen durchgeführten Polymerisationsverfahren zu erhöhen. Besonders erstrebenswert ist eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens. Die Raum-Zeit-Ausbeute wird insbesondere durch die Abfuhr der Reaktionswärme über die Reaktorwand sowie durch den Polymeranteil der Reaktions-  
35 onssuspension begrenzt. Durch eine Erhöhung des Feststoffanteils im Reaktor wird insbesondere der Austrag des Polymers effektiver und die mittlere Verweilzeit der Polymere im Reaktor höher.

In US-B1-6,239,235 wird ein Polymerisationsverfahren in einem Schleifenreaktor beschrieben, bei welchem durch ein kontinuierliches Austragssystem eine Erhöhung des durchschnittlichen Feststoffanteils im Reaktor erreicht wird. Mit diesem kontinuierlichen Austragssystem wurde ein durchschnittlicher Feststoffanteil im Reaktor von 53 Gew.-% erreicht, wogegen mit dem herkömmlichen diskontinuierlichen Austrag lediglich eine durchschnittliche Feststoffkonzentration von 45 Gew.-% erzielt wurde. Entsprechend der herkömmlichen Lehre gibt das Dokument keinen Hinweis auf einen variierenden Reaktordurchmesser, im Gegenteil soll durch sanfte Bögen eine störungsfreie Strömung erreicht werden. Lediglich im Bereich der Impellerpumpe scheint offenbar aus Gründen der Impellerkonstruktion eine kurze Erweiterung des Reaktionsrohrdurchmessers vorhanden zu sein. Auch das in diesem Dokument beschriebene Verfahren läßt hinsichtlich der Feststoffkonzentration im Reaktor noch zu wünschen übrig. Auch bestätigt das Dokument das herrschende Vorurteil, wonach es generell nicht möglich sei, in Suspensionspolymerisationsverfahren Polymerfeststoffkonzentrationen von mehr als 37 bis 40 Gewichtsprozent zu erreichen.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Polymerisation von olefinischen Monomeren in einem Schleifenreaktor zu finden, welches höhere Feststoffkonzentrationen im Reaktor und höhere Raum-Zeit-Ausbeuten ermöglicht.

20 Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polymerisation für den Fall eines kontinuierlichen Produktaustrags bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im Reaktor von mehr als 53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, und für den Fall eines diskontinuierlichen Produktaustrags bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im Reaktor von mehr als 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, erfolgt.

25 Weiterhin wurde ein eingangs beschriebenes Verfahren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polymerisation für den Fall eines kontinuierlichen Produktaustrags bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im Reaktor von mehr als 53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, und für den Fall eines diskontinuierlichen Produktaustrags bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im Reaktor von mehr als 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, erfolgt und dass der Schleifenreaktor ein zyklisches Reaktorrohr umfaßt, dessen Durchmesser um mindestens 10 %, bezogen auf den vorwiegend vorherrschenden Reaktorrohrdurchmesser, variiert und wobei sich mindestens eine Erweiterung und Verengung in einem anderen Bereich als dem der Impellerpumpe befindet. Vorteilhaft ist es weiterhin, wenn sich zusätzlich auch eine Erweiterung und Verengung des Reaktorrohres im Bereich der Impellerpumpe befindet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Polymerisation verschiedener olefinischer Monomerer, insbesondere zur Polymerisation von Ethylen, Propylen und 1-Buten sowie Mischungen

dieser Monomere. Dabei können auch zusätzliche Monomere als Comonomere eingesetzt werden, z.B. weitere  $\alpha$ -Olefine wie 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Decen.

5 Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Monomer Ethylen und als Comonomer mindestens ein  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird, vorzugsweise 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Okten. Die Menge des Comonomers hängt dabei von dem Einbauverhalten des jeweiligen Katalysators hinsichtlich des Comonomers und von der gewünschten Dichte des Copolymers ab. Je mehr Comonomer in das Polymer eingebaut wird, desto geringer wird die Dichte des Copolymers. Nach diesen Erwägungen kann das Verhältnis  
10 von Monomer zu Comonomer vom Fachmann leicht eingestellt werden.

15 Sofern der Katalysator es erlaubt können auch vinylaromatische Comonomere wie Styrol oder polare Comonomere wie Vinylacetat, Vinylalkohole, Acrylsäure oder Acrylsäureester polymerisiert werden. Auch zyklische Monomere wie Norbornen und Diene wie Butadien, 1,5-Hexadien oder 1,7-Octadien kommen als Comonomere in Betracht.

20 Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren kann vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 20 und 150 °C durchgeführt werden, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 110 °C, wobei die Reaktionstemperatur nach oben durch die Schmelztemperatur des zu bildenden Polymeren begrenzt ist.

25 Der Reaktionsdruck bewegt sich üblicherweise zwischen 5 und 100 bar, vorzugsweise zwischen 10 und 80 bar. Niedrige Drücke sind im allgemeinen mit geringeren Raum-Zeit-Ausbeuten verbunden, wogegen höhere Drücke einen höheren Investitionsaufwand und höhere Energiekosten für die Kompression erfordern. Im allgemeinen stellt ein Reaktionsdruck zwischen 20 und 50 bar einen guten Kompromiß zwischen apparativem Aufwand und Reaktionsausbeute dar. Bei Nutzung von überkritischen Suspensionsmitteln wie überkritischem Propan kann auch ein höherer Druck oberhalb des kritischen Drucks technisch sinnvoll sein.

30 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die Polymerisation bei einem Druck von 43 bis 80 bar, besonders bevorzugt bei einem Druck von 45-75 bar erfolgt. Üblicherweise werden Polymerisationen im Schleifenverfahren bei Drücken um ca. 40 bar durchgeführt. Eine Druckerhöhung hat dabei einen geringen Effekt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit hohen Feststoffkonzentrationen im Reaktor hat überraschenderweise  
35 eine Druckerhöhung insbesondere auf Drücke oberhalb von 43 bar einen signifikanten Einfluß auf die Feststoffkonzentration, die durch die Druckerhöhung noch weiter gesteigert werden kann. Dieser Effekt scheint darin begründet zu sein, dass bei hohen Feststoffkonzentrationen der Anteil des Suspensionsmittels am Reaktorinhalt so klein wird, dass der Vorgang der Lösung des Ethy-

lens im Suspensionsmittel einen deutlichen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit gewinnt. Ein hoher Ethylen Druck führt dann zu einer höheren Konzentration von gelöstem Ethylen.

5 Geeignete Suspensionssmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle Mittel, die zum Einsatz in Schleifenreaktoren allgemein bekannt sind. Das Suspensionssmittel sollte inert und unter Reaktionsbedingungen flüssig oder überkritisch sein und sollte einen von den eingesetzten Monomeren und Comonomeren deutlich unterschiedlichen Siedepunkt aufweisen, um eine destillative Wiedergewinnung dieser Einsatzstoffe aus dem Produktaustrag zu ermöglichen. Übliche Suspensionssmittel sind beispielsweise Isobutan, Butan, Propan, Isopentan, Pentan und Hexan.

10

15 Ein wichtiges Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass es eine Polymerisation bei hohen Ethylenkonzentrationen erlaubt. Hohe Feststoffanteile im Reaktor, in diesem Zusammenhang hier auch einfach als „Reaktordichte“ bezeichnet, bringen es mit sich, dass der Anteil des Suspensionsmittels im Reaktor entsprechend kleiner ist. Durch das geringere Volumen des Suspensionsmittels ist im allgemeinen auch die Ethylenmenge im Reaktor geringer, was zu einer geringeren Polymerisatbildung führt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht dagegen eine Erhöhung der Ethylenkonzentration im Suspensionsmittel und damit eine höhere Polymerisatbildung und eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit auch bei hohen Reaktordichten.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren daher dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei einer Ethylenkonzentration von mindestens 10 mol-%, bezogen auf das Suspensionsmittel, vorgenommen wird.

25

So wurden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Ethylenkonzentrationen von 15 und sogar 17 mol-%, bezogen auf das Suspensionsmittel, erreicht.

30 Dabei ist hier unter dem Suspensionsmittel nicht das eingesetzte Suspensionsmittel wie Isobutan allein, sondern die Mischung dieses eingesetzten Suspensionsmittels mit den darin gelösten Monomeren zu verstehen. Die Ethylenkonzentration kann leicht durch gaschromatographische Untersuchung des Suspensionsmittels bestimmt werden.

35

Wie eingangs erwähnt ist die Technologie der Schleifenreaktoren seit langem bekannt. Im allgemeinen bestehen diese Reaktoren im Wesentlichen aus einem zyklischen Reaktorrohr mit einer oder mehreren aufsteigenden und einer oder mehreren absteigenden Flanken, die von Kühlmänteln zur Abfuhr der Reaktionswärme umschlossen sind, sowie horizontalen Rohrteilen welche die senkrechten Flanken verbinden. Im unteren Rohrteil sind meist die Impellerpumpe, die Katalysator- und Monomereinspeisungsvorrichtungen und sowie die Austragseinrichtung, in der Regel

40

also die Absetzbeine, angebracht. Der Reaktor kann aber auch mehr als zwei senkrechte Rohrteile aufweisen, so daß eine schlangenförmige Anordnung entsteht.

5 Durch die vorliegende Erfindung wird es möglich, ein Suspensionspolymerisationsverfahren in einem Schleifenreaktor bei Feststoffkonzentrationen von mehr als 53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, durchzuführen und damit die Produktionskapazität des Schleifenreaktors zu erhöhen. Diese hohen Feststoffkonzentrationen können durch verschiedene Maßnahmen erreicht werden.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die hohe Feststoffkonzentration dadurch erreicht, dass das zyklische Reaktorrohr in seinem Durchmesser um mehr als 10 %, bezogen auf den vorwiegend vorherrschenden Reaktorrohrdurchmesser, variiert. Eine konstruktionsbedingte Erweiterung des Reaktorrohres im Bereich der Impellerpumpe soll dabei außer Betracht bleiben, da eine solche Erweiterung vorwiegend der Führung des Impellers im Reaktionsrohr  
15 dient und in diesem Bereich ohnehin eine stark turbulente Strömung vorherrscht. Der Erfindung lag vielmehr unter anderem die Beobachtung zu Grunde, dass, entgegen der vorherrschenden Meinung, eine gezielt ungleichförmige Strömung des Polymerisationsgemisches im Bereich des Reaktionsrohres auch außerhalb des Impellerbereiches eine Erhöhung der Feststoffkonzentration im Reaktor ermöglicht. Dieser Effekt scheint, ohne auf diese Hypothese beschränkt sein zu wol-  
20 len, auf einer effektiveren Durchmischung des heterogenen Reaktionsgemisches zu beruhen. Insbesondere das eingespeiste Monomer, z.B. Ethylen, verteilt sich so offenbar schneller im Reaktionsgemisch, löst sich schneller im Suspensionsmittel und steht in verstärktem Ausmaß zur Polymerisation zur Verfügung. Auch die Abfuhr der Reaktionswärme scheint erleichtert zu sein, da durch die Störung der Strömung eine Bewegung quer zur Strömungsrichtung, also in Richtung  
25 auf die gekühlte Reaktorwand hin, verstärkt wird, was bei einer gleichmäßigen Pfropfenströmung nur sehr begrenzt der Fall ist.

Um die Strömungsverhältnisse in dieser gewünschten Weise beeinflussen zu können, sollte die Variation des Reaktionsrohrdurchmessers ein gewisses Maß aufweisen. Der Durchmesser des  
30 Rohres sollte um mindestens 10%, bezogen auf den vorwiegend vorherrschenden Durchmesser des Reaktorrohres, variieren. Unter dem vorwiegend vorherrschenden Durchmesser des Reaktorrohres soll dabei der Rohrdurchmesser verstanden werden, der über die längste Spanne des Reaktorrohres konstant ist. Vorzugsweise sollte der Rohrdurchmesser um mindestens 20 %, noch besser um mindestens 30 % und ganz besonders bevorzugt um mindestens 50% variieren.

35 Die konische Erweiterung des Reaktordurchmessers in Flußrichtung sollte einen Konuswinkel von etwa 0,5 – 10°, vorzugsweise von 0,5 – 1,5° aufweisen, der Konuswinkel bei der Verengung des Rohrdurchmessers zum vorwiegend vorherrschenden Rohrdurchmesser sollte etwa 0,5 – 10°, vorzugsweise 1 – 3° betragen.

Die Länge der Abschnitte mit erweitertem Rohrdurchmesser liegt vorzugsweise beim 2- bis 30-fachen des vorwiegend vorherrschenden Rohrdurchmessers, besonders bevorzugt beim 5- bis 15-fachen dieses Rohrdurchmessers.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens befindet sich zusätzlich auch eine Erweiterung und Verengung des Reaktionsrohres im Bereich der Impellerpumpe. Wie bereits erwähnt sind solche konstruktionsbedingten Erweiterungen bereits bekannt. Die Wirkung dieser Erweiterungen im erfindungsgemäßen Sinne kann aber verstärkt werden, indem die Erweiterung stärker ausgeführt wird und möglicherweise auch einen längeren Rohrabschnitt be-  
10 trifft, als es konstruktionsbedingt erforderlich ist.

- Die Wirkung der vorliegenden Erfindung hinsichtlich der Möglichkeit, die Feststoffkonzentration im Reaktor zu erhöhen, scheint u.a. auf einer besseren Durchmischung des Monomers im Reaktionsgemisch zu beruhen. Es hat sich gezeigt, dass diese erfinderische Wirkung noch verstärkt werden kann, indem das Monomer, also beispielsweise Ethylen, an mehreren Stellen in das Reaktionsrohr eingespeist wird. Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht daher darin, dass mindestens ein olefinisches Monomer an mindestens 2 Stellen des Reaktorrohres eingespeist wird. Als vorteilhaft hat sich beispielsweise eine Einspeisung an 3 oder  
15 4 Stellen entlang des Reaktorrohres erwiesen. Diese Einspeisestellen können gleichmäßig entlang des Reaktorrohres angebracht werden, wobei es vorteilhaft ist, wenn die Einspeisestellen jeweils vor den Rohrerweiterungen angebracht sind, nicht jedoch im Bereich der letzten vertikalen Flanke vor dem Produktaustragsbereich.

- Aus US-B1-6,239,235 ist bekannt, dass auch ein kontinuierliches Austragssystem geeignet sein kann, die Feststoffkonzentration im Reaktor zu erhöhen. Diese Maßnahme läßt sich mit dem erfinderischen Verfahren kombinieren. Demgemäß ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch ein eingangs beschriebenes Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der Austrag des gebildeten Polymers aus dem Reaktor kontinuierlich erfolgt.

- 30 Die erfindungsgemäß angestrebte hohe Feststoffkonzentration im Reaktor kann, wie bereits erläutert, durch die oben geschilderten Maßnahmen erreicht werden. Besonders bevorzugt ist dabei ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polymerisation bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im Reaktor von mehr als 53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, erfolgt. Vorzugsweise liegt diese Feststoffkonzentration über 55  
35 Gew.-%, weiter bevorzugt bei über 58 Gew.-% und besonders bevorzugt bei über 60 Gew.-%, wobei, wie in den Beispielen gezeigt wird, auch Feststoffkonzentrationen von mehr als 62 Gew.-% erreicht werden können. Als durchschnittliche Feststoffkonzentration soll dabei die Feststoffkonzentration im Reaktionsrohr verstanden werden. Im Austragssystem, ob kontinuierlich oder dis-

kontinuierlich, können durch Sedimentation noch höhere Feststoffkonzentrationen beobachtet werden.

5 Die hohen Feststoffkonzentrationen können erfindungsgemäß auch ohne kontinuierlichen Austrag des Polymerprodukts erreicht werden. Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht daher darin, dass der Austrag des gebildeten Polymers aus dem Reaktor diskontinuierlich erfolgt und dass die Polymerisation bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im Reaktor von mehr als 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, erfolgt. Vorzugsweise liegt unter diesen Bedingungen die Feststoffkonzentration im Reaktor über 50 Gew.-%, besonders  
10 bevorzugt über 55 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich als einstufiges Verfahren betreiben, es läßt sich jedoch auch durch Kombination mit weiteren Polymerisationsreaktoren als mehrstufiges Kaskadenverfahren durchführen. Eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht daher in  
15 einem Verfahren zur Polymerisation von mindestens einem olefinischen Monomer in einem Schleifenreaktor, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Polymerisationsverfahren vor oder nach der Polymerisation in diesem Schleifenreaktor mindestens einen weiteren Polymerisationsschritt in einem Schleifenreaktor oder einem Gasphasenreaktor umfaßt. Solche Kaskadenverfahren, jedoch ohne die spezifischen Besonderheiten der vorliegenden Erfindung, werden beispielsweise  
20 in EP-A-517 868 und US-A-6 355 741 beschrieben.

Neben der oben beschriebenen Störung der Suspensionsströmung im Reaktionsrohr kann eine hohe Reaktordichte auch noch durch andere Maßnahmen erreicht werden, beispielsweise durch Auswahl eines besonders geeigneten Katalysators.

25 Zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich prinzipiell alle Katalysatoren, die auch sonst in Schleifenreaktoren eingesetzt werden, also beispielsweise Chromkatalysatoren vom Phillips-Typ, Ziegler-Katalysatoren, Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Single-Site-Katalysatoren wie beispielsweise Metallocenkatalysatoren. Besondere Verbreitung haben in  
30 Schleifenreaktoren die Phillips-Katalysatoren erfahren, die auch in dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders vorteilhaft einsetzbar sind. Unter diesen Katalysatoren sind besonders solche bevorzugt, wie sie in den Patentanmeldungen WO-01/18069, WO-01/17675, WO-01/17676 und WO-01/90204 beschrieben werden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass es mit diesen  
35 Katalysatoren möglich ist, sehr hohe Feststoffkonzentrationen im Reaktor zu erreichen, auch ohne dass das Reaktorrohr des Schleifenreaktors einen variierenden Rohrdurchmesser aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber Verfahren mit geringerer Feststoffkonzentration im Reaktor zahlreiche Vorteile: der Verbrauch von Suspensionsmittel ist geringer, die Katalysatorproduktivität größer, der Reaktordurchsatz größer, die Raum-Zeit-Ausbeute größer, ohne dass  
40



wesentliche zusätzliche Investitionsmaßnahmen nötig wären. Da das Verfahren auch Produkte mit besonders hohem Molekulargewicht (d.h. kleinen Schmelzflußraten) zugänglich macht, kann für die Herstellung von Produkten mit mittlerem Molekulargewicht bei der Verwendung von Phillipskatalysatoren eine höhere Aktivierungstemperatur genutzt werden. Die Aktivierung bei höherer Aktivierungstemperatur führt wiederum in der Regel zu aktiveren Katalysatoren, so dass die resultierenden Polymere einen niedrigeren Anteil an Katalysatorrückständen aufweisen.

Auch die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierenden Produkte weisen einige Vorteile auf. Im Gegensatz zu konventionell hergestellten Produkten zeigen sie weniger Katalysatorrückstände (Asche), höhere Schüttdichte, geringeren Feinstanteile und dadurch bessere Handhabbarkeit. Der geringere Katalysatorrückstandsanteil bedingt meist auch homogenere Produkte mit weniger Produktstippen.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren:

### Beispiele

#### Herstellung von Katalysator A:

Die Herstellung des Katalysators bis zur Aktivierung erfolgte nach der in WO 01/90204 angegebenen Vorschrift. Die Aktivierung erfolgte dann bei 520 °C mit Luft in einem Wirbelschichtaktivator. Die Fluorid-Dotierung erfolgte durch Einsatz einer Mischung der Katalysatorvorstufe mit 2,5 Gew.-% Ammoniumhexafluorosilikat (resultierte in ca. 1 Gew.-% Fluorid-Gehalt, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators) bei der Aktivierung. Zur Aktivierung wurde dieses Gemisch innerhalb 1 Stunde auf 350°C aufgeheizt, 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten, anschließend bis auf die gewünschte Aktivierungstemperatur von 520 °C aufgeheizt, 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt, wobei nach Abkühlung auf 350°C die weitere Abkühlung unter N<sub>2</sub> erfolgte.

#### Polymerisation:

In einem Schleifenreaktor mit einem Reaktorvolumen von 0,18 m<sup>3</sup> wurde, unter Einsatz des oben beschriebenen Katalysators Ethylen mit 1-Hexen bei einem Druck von 39 bar und einer Temperatur von 104 °C copolymerisiert. Ethylen wurde zwei Stellen, eine davon kurz vor dem Impeller, in den Reaktor dosiert. Als Suspensionsmittel diente Isobutan. Das Isobutan wurde an 6 Stellen in den Reaktor dosiert, u.a. im Bereich der Impellerpumpenwelle und der Katalysatordosierung. Die Impellerpumpe wurde mit 1700-1900 Umdrehungen/Minute betrieben. Der Produktaustrag er-

folgte diskontinuierlich über übliche Absetzbeine. Es wurden Polymerisationen bei leicht variierten Ethylen/Isobutan-Verhältnissen durchgeführt, wobei das entstehende Produkt jedoch stets eine Dichte von etwa 0,949 g/ccm und einen High Load Melt Index (21,6/190) von ca. 2,0 aufwies. Weitere Parameter der Polymerisation sind in der folgenden Tabelle A aufgeführt:

5

Tabelle A: Polymerisationen mit dem Chromkatalysator A

	Versuchsnr.	1-A	2-A	3-A	4-A	5-A	6-A	7-A
10	Ethenzufuhr (kg/h)	33	35	34	33	33	33	33
	Isobutanzufuhr (kg/h)	34	31	28	24	19	13	10
	Ethen/Isobutan	0,97	1,12	1,21	1,38	1,74	2,54	3,24
15	Ethenanteil im Suspensionsmittel (mol %)	9,6	11,4	12,5	14,7	16,1	16,0	15,7
	Feststoffkonzentration im Reaktor (Gew.-%)	48,0	55,2	58,8	61,2	64,8	66,9	68,8
20	Produktivität (g Polymer/g Katalysator)	4300	6900	7634	7752	9174	9259	10989
25	Schüttdichte (kg/m <sup>3</sup> )	480	500	506	513	515	522	516
30	Feinstaub (Gew.% der Partikel <125 µ)	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	n.d.

## Herstellung von Katalysator B:

Die Herstellung erfolgte wie die des Katalysators A, jedoch erfolgte die Aktivierung für 10 Stunden bei 600°C ohne Fluorid-Dotierung.

35

## Polymerisation:

In einem Schleifenreaktor mit einem Reaktorvolumen von  $32 \text{ m}^3$  wurde unter Einsatz des Katalysators B Ethylen mit 1-Hexen bei einer Temperatur von  $102^\circ\text{C}$  und weiter unter den in Tabelle B angegebenen Bedingungen polymerisiert. Isobutanzugabe und Zirkulation erfolgten wie bei Beispiel A. Die Bedingungen wurden so gewählt, dass ein Polymer mit einer Dichte von  $0.946 \text{ g/cm}^3$  und einem High Load Melt Index (21,6/190) von ca. 6,0 entsteht. Aus den Versuchen bei unterschiedlichen Drücken wird deutlich, dass eine Druckerhöhung einen signifikanten Einfluß auf die Feststoffkonzentration im Reaktor hat.

Tabelle B: Polymerisationen mit dem Chromkatalysator B

Versuchsnr.	1-B	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B
Reaktionsdruck (bar)	42,5	42,5	42,5	43,5	43,5	43,5	43,5
Ethenzufuhr (t/h)	7,1	7,1	7,2	7,0	7,0	7,0	6,7
Isobutanzufuhr (t/h)	5,3	5,5	5,5	4,7	4,7	4,7	4,5
Ethen/Isobutan	1,34	1,29	1,31	1,49	1,49	1,49	1,49
Ethenanteil im Suspensionsmittel (vol %)	12,0	11,7	11,7	12,4	13,5	13,5	14,4
Feststoffkonzentration im Reaktor (Gew.-%)	50,1	50,7	50,8	55,4	55,7	56,1	56,2
Schüttdichte ( $\text{kg/m}^3$ )	489	496	485	490	482	480	477
Feinstaub (Gew.% Partikel $<125 \mu$ )	1,2	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
Ascherückstand (ppm)	230	240	235	200	200	200	180

#### Herstellung von Katalysator C:

Der Katalysator wurde wie in EP-B1-589350, Beispiel 2, hergestellt, jedoch bei einer Aktivierungstemperatur von  $520^\circ\text{C}$  und einer Aktivierungszeit von 5 Stunden.

## Polymerisation:

In einem Schleifenreaktor mit einem Reaktorvolumen von 32 m<sup>3</sup> wurde unter Einsatz des Katalysators C Ethylen mit 1-Hexen bei einer Temperatur von 106 °C in Gegenwart von 0,13-0,14 ppm Kohlenmonoxid und weiter unter den in Tabelle C angegebenen Bedingungen polymerisiert. Isobutanzugabe und Zirkulation erfolgten wie bei Beispiel A. Die Bedingungen wurden so gewählt, dass ein Polymer mit einer Dichte von 0.954 g/cm<sup>3</sup> und einem High Load Melt Index (21,6/190) von ca. 2,0 entsteht.

10 Tabelle C: Polymerisationen mit dem Chromkatalysator C

Versuchsnr.	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C
Reaktionsdruck (bar)	42,5	42,5	42,5	43,5	43,5	43,5	43,5
Ethenzufuhr (t/h)	5,1	5,1	5,0	5,0	5,0	5,0	6,0
Isobutanzufuhr (t/h)	4,6	4,5	4,2	3,4	3,4	3,4	3,7
Ethen/Isobutan	1,11	1,13	1,19	1,47	1,47	1,47	1,62
Ethenanteil im Suspensionsmittel (vol %)	9,0	9,0	9,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Feststoffkonzentration im Reaktor (Gew.-%)	51,3	51,3	51,6	57,2	57,2	57,2	57,4
Ascherückstand (ppm)	420	430	380	270	270	270	320
Feinstaub (Gew.% Partikel <125 µ)	0,9	1,0	1,0	0,6	0,2	0,2	0,4
Schüttdichte (kg/m <sup>3</sup> )	490	486	495	503	500	501	500

Polymerisation in Gegenwart von Katalysator D:

In einem Schleifenreaktor mit einem Reaktorvolumen von 32 m<sup>3</sup> wurde unter Einsatz des Katalysators D (Katalysator 967 BWFL der Firma Grace) Ethylen mit 1-Hexen bei einer Temperatur von 106,7 °C und weiter unter den in Tabelle C angegebenen Bedingungen polymerisiert. Isobutanzugabe und Zirkulation erfolgten wie bei Beispiel A. Die Bedingungen wurden so gewählt, dass ein Polymer mit einer Dichte von 0.954 g/cm<sup>3</sup> und einem High Load Melt Index (21,6/190) von ca. 2,0 entsteht.

Tabelle D: Polymerisationen mit dem Chromkatalysator D

10	Versuchsnr.	1-D	2-D
	Reaktionsdruck (bar)	42,5	46,5
	Ethenzufuhr (t/h)	6,0	6,0
15	Isobutanzufuhr (t/h)	5,1	3,7
	Ethen/Isobutan	1,18	1,62
20	Ethenanteil im Suspensionsmittel (vol %)	10,0	15,0
	Feststoffkonzentration im Reaktor (Gew.-%)	50,4	59,9
25	Veraschungsrückstand (ppm)	310	220
30	Schüttdichte (kg/m <sup>3</sup> )	475	500

Polymerisation in Gegenwart von Katalysator E:

In einem Schleifenreaktor mit einem Reaktorvolumen von 32 m<sup>3</sup> wurde unter Einsatz des Katalysators E (Zieglerkatalysator Sylopol 5951 der Firma Grace) Ethylen mit 1-Hexen bei einer Temperatur von 95 °C und weiter unter den in Tabelle C angegebenen Bedingungen polymerisiert. Isobutanzugabe und Zirkulation erfolgten wie bei Beispiel A. Die Bedingungen wurden so gewählt,

dass ein Polymer mit einer Dichte von  $0.951 \text{ g/cm}^3$  und einem Melt Index (2,16/190) von ca. 6,0 entsteht.

Tabelle E: Polymerisationen mit dem Zieglerkatalysator E

5

10

15

20

25

30

35

40

Versuchsnr.	1-E	2-E	3-E	4-E	5-E	6-E
Reaktionsdruck (bar)	42,5	42,5	43,5	43,5	43,5	43,5
Ethenzufuhr (t/h)	6,0	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Isobutanzufuhr (t/h)	6,2	6,0	5,3	5,3	5,3	5,3
Ethen/Isobutan	0,97	0,92	1,04	1,04	1,04	1,06
Ethenanteil im Suspensionsmittel (vol %)	12,5	10,4	12,2	12,1	11,8	11,7
Feststoffkonzentration im Reaktor (Gew.-%)	45,7	45,2	49,4	49,8	49,7	49,4
Schüttdichte ( $\text{kg/m}^3$ )	408	406	415	404	411	415

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von mindestens einem olefinischen Monomer in einem Schleifenreaktor bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, jedoch unterhalb der Schmelztemperatur des zu bildenden Polymers, und einem Druck von 5 bis 100 bar, wobei das gebildete Polymer in einer Suspension in einem flüssigen oder überkritischen Suspensionsmittel vorliegt und diese Suspension mittels einer Impellerpumpe im Kreis geführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation für den Fall eines kontinuierlichen Produktaustrags bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im Reaktor von mehr als 53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, und für den Fall eines diskontinuierlichen Produktaustrags bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im Reaktor von mehr als 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schleifenreaktor ein zyklisches Reaktorrohr umfaßt, dessen Durchmesser um mindestens 10 %, bezogen auf den vorwiegend vorherrschenden Reaktorrohrdurchmesser, variiert und wobei sich mindestens eine Erweiterung und Verengung in einem anderen Bereich als dem der Impellerpumpe befindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich zusätzlich auch eine Erweiterung und Verengung des Reaktorrohres im Bereich der Impellerpumpe befindet.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei einem Druck von 43 bis 80 bar durchführt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer Ethylen und als Comonomer mindestens ein  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein olefinisches Monomer an mindestens 2 Stellen des Reaktorrohres eingespeist wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Austrag des gebildeten Polymers aus dem Reaktor kontinuierlich erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei einer Ethylenkonzentration von mindestens 10 mol-%, bezogen auf das Suspensionsmittel, vorgenommen wird.

5 9. Verfahren zur Polymerisation von mindestens einem olefinischen Monomer in einem Schleifenreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Polymerisationsverfahren vor oder nach der Polymerisation in diesem Schleifenreaktor mindestens einen weiteren Polymerisationsschritt in einem Schleifenreaktor oder einem Gasphasenreaktor umfaßt.

10

15

20

25

30

35

40



## Zusammenfassung

Verfahren zur Polymerisation von mindestens einem olefinischen Monomer in einem Schleifenre-  
aktor bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, jedoch unterhalb der Schmelztemperatur des zu bil-  
denden Polymers, und einem Druck von 5 bis 100 bar, wobei das gebildete Polymer in einer Sus-  
pension in einem flüssigen oder überkritischen Suspensionsmittel vorliegt und diese Suspension  
mittels einer Impellerpumpe im Kreis geführt wird, wobei die Polymerisation für den Fall eines  
kontinuierlichen Produkt-austrags bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im Reaktor  
von mehr als 53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, und für den Fall  
eines diskontinuierlichen Produktaustrags bei einer durchschnittlichen Feststoffkonzentration im  
Reaktor von mehr als 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktorinhalts, erfolgt.

15

20

25

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**